

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JP-A-2001-098220

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

AN 2001-477873 [52] WPIDS

DNC C2001-143408

TI Photocatalyst coating for nitrogen oxide removal in air, comprises semiconductor oxide activated by visible rays and stabilized by oxygen defect and an organic polysiloxane.

DC A26 A82 D15 E32 G02 L01 L03 M13

PA (KANK-N) KANKYO DEVISE KENKYUSHO YG

CYC 1

PI JP 2001098220 A 20010410 (200152)* 8p <--

ADT JP 2001098220 A JP 1999-275289 19990928

PRAI JP 1999-275289 19990928

AN 2001-477873 [52] WPIDS

AB JP2001098220 A UPAB: 20010914

NOVELTY - Photocatalyst coating, consists of an organic polysiloxane and a photocatalyst particle.

The photocatalyst particle is semiconductor oxide stabilized by oxygen defect, and activated by visible rays.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for goods, obtained by coating a base material surface with photocatalyst coat.

USE - For coating base material such as outer wall surface of a building, a roof outer surface, inner or outer surface of window glass, the wall surface of a chamber, floor or ceiling surface, blind, curtain, protection wall of a road, the inner wall of a tunnel, the outer surface of a floodlight or a reflecting surface, the internal equipment surface of a vehicle, mirror surface to form goods having nitrogen oxide removal capacity in air (claimed).

ADVANTAGE - The coating contains photocatalyst which can use visible rays when compared to conventional coatings.

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-98220
(P2001-98220A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl.	識別記号	P I	特許出願公開番号
C09D 183/04		C09D 183/04	4D050
B01J 21/06		B01J 21/06	4G028
31/06	ZAB		ZABA 4G069
35/02			J 4J038
C02F 1/72	I01	C02F 1/72	I01

審査請求 未請求 請求項の数 20 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-275289	(71) 出願人	59702305 有限会社環境デバイス研究所 埼玉県入間市小谷3丁目7番4号 杉原 隆一
(22) 出願日	平成11年9月28日 (1999.9.28)	(72) 発明者	杉原 隆一
		(74) 代理人	100092835 井理士 塩澤 秀夫 (計2名)

(54) 発明の名称 防熱用光触媒コーティング及びこのコーティングを有する物品

(57) 要約
【要約】 可視光線も利用可能な新たな光触媒を含有する防熱用コーティング及びこのコーティングを用いた防熱用物品を提供すること。
【解決手段】 有機ポリシロキサン化合物の重合化合物及び光触媒粒子からなるコーティングであって、前記光触媒が安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する酸化物半導体である防熱用光触媒コーティング。このコーティングを基材表面に設けた防熱用物品。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ポリシロキサン化合物の重合化合物及び光触媒粒子からなるコーティングであって、前記光触媒が安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する酸化物半導体であることを特徴とする防熱用光触媒コーティング。

【請求項2】 酸化物半導体が二酸化チタンである請求項1に記載のコーティング。

【請求項3】 二酸化チタンがアナターゼ型またはルチル型である請求項2に記載のコーティング。

【請求項4】 X線光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰属されるピークの面積に対する、チタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピークの面積の比 (O1s/Ti2p) が1.99以下である請求項2または3に記載のコーティング。

【請求項5】 面積比 (O1s/Ti2p) が1.5～1.95の範囲である請求項4に記載のコーティング。

【請求項6】 面積比 (O1s/Ti2p) が1週間以上実質的に一定している請求項2～5のいずれか1項に記載のコーティング。

【請求項7】 真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が2.003～4であるシグナルが観察され、かつこのg値が2.003～4であるシグナルは真空中、77Kにおいて少なくとも420nm～600nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きき、請求項1～6のいずれか1項に記載のコーティング。

【請求項8】 真空中、77K、暗黒下で測定されたg値が2.003～4であるESRシグナルの強度I0と真空中、77Kにおいて少なくとも420nm～600nm範囲の波長の光を照射下で測定したg値が2.003～4であるESRシグナルの強度I1との比率 (I1/I0) が1である請求項7に記載のコーティング。

【請求項9】 真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を示すTi3+に帰属されるシグナルが実質的に観測されない、請求項1～8のいずれか1項に記載のコーティング。

【請求項10】 真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を示すTi3+に帰属されるシグナルを有する、請求項1～8のいずれか1項に記載のコーティング。

【請求項11】 酸化物半導体が酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化亜鉛-酸化チタン複合酸化物である請求項1に記載のコーティング。

【請求項12】 可視光照射下での活性が、酸化活性または還元活性である請求項1～11のいずれか1項に記載のコーティング。

【請求項13】 有機ポリシロキサン化合物が、有機硅素化合物の加水分解物である請求項1～12のいずれか1項に記載のコーティング。

1項に記載のコーティング。

【請求項14】 有機硅素化合物がアルキル基及びアルコキシ基を有する請求項13に記載のコーティング。

【請求項15】 コロイド状酸化物をさらに含有する請求項1～14のいずれか1項に記載のコーティング。

【請求項16】 コロイド状酸化物がコロイド状シリカである請求項15に記載のコーティング。

【請求項17】 吸着剤をさらに含有する請求項1～16のいずれか1項に記載のコーティング。

【請求項18】 吸着剤がゼオライトまたは活性炭である請求項17に記載のコーティング。

【請求項19】 請求項1～18のいずれか1項に記載のコーティングを基材表面に設けたことを特徴とする防熱用物品。

【請求項20】 基材が堤防、池、河川若しくは湖等の堤防、防波堤若しくは構造物、橋若しくは堤防等の橋脚外面、建築物の外面、屋根外面、窓ガラス外面若しくは窓ガラス内面、部屋の壁面、床面若しくは天井面、ブライント、道路の防壁、トンネルの内壁、照明灯の外面若しくは反射面、プールの増内壁若しくは底部、プールサイドの床面、または船舶の船底、外壁若しくはデッキである請求項19に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【発明が属する技術分野】 本発明は、可視光活性を有する光触媒を含有する防熱用コーティング及びこのコーティングを用いた防熱用物品に関する。

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 光触媒を用いて酸素や有機物を分解することは種々検討され、実用化されているものもある。例えば、WO94/11092号には室内照明下における光触媒による空気浄化方法が示されている。また特開平7-102678号には、光触媒を用いた室内環境の防止方法が開示されている。いずれの場合も、二酸化チタン等の酸化物半導体を光触媒として用いているものであり、可視光として400nm以下の紫外線が必要である。

【0003】 ところで、可視光線となる太陽光や人工光には、紫外線以外に可視光線も含まれている。しかし、上記二酸化チタン等の酸化物半導体からなる光触媒では、可視光線は利用されておらず、エネルギー変換効率という観点からは、非常に非効率的であった。二酸化チタンにクロム等の金属イオンをイオン注入法により注入することにより可視光線でも光触媒活性が得られることは知られているが、方法が難しくあり、実用化にはほど遠い。

【0004】 ところで、二酸化チタンにプラズマCVD法によりTiO₂コーティングをすることで、紫外線による酸化活性を向上させることができることと、TiO₂コーティングによ

(3)

って可視光線による光触媒活性が得られるとは認識されていない。

【0005】また、光触媒を適用するために、種々の基材に酸化チタンを含有する膜層を形成する必要がある。酸化チタンを含有する膜厚としては、例えば、特開平6-16434号公報、特開平8-67835号公報、特開平8-15308号公報、特開平10-6830号公報、特許第2756474号等に記載のものを用いる酸化チタンが可視光線による光触媒活性を有するものではないため、十分な性能が得られなかったのが実状である。

【0006】そこで本発明の目的は、可視光線も利用可能な新たな光触媒を含有する防曇用コーティングを提供することにある。さらに本発明の目的は、上記コーティングを用いた防曇用物品を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機ポリロキサン化合物の重縮合物及び光触媒粒子からなるコーティングであって、前記光触媒が安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で活性を有する酸化物半導体であることを特徴とする防曇用光触媒コーティングに関する。酸化物半導体としては、二酸化チタンを初めとして、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物及び酸化珪素-酸化チタン複合酸化物等を挙げることができる。上記光触媒としては、例えば、アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有し、可視光照射下で優れた活性を有する触媒を挙げることができる。

【0008】また、本発明は、上記本発明のコーティングを基材表面に設けたことを特徴とする物品に関する。

【0009】

【発明の要旨の形態】以下本発明についてさらに説明する。本発明で使用する光触媒は、安定した酸素欠陥を有する酸化物半導体であり、可視光照射下で活性を有するものである。上記酸化物半導体としては、例えば、二酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物等を挙げることができるが、これらに限定されない。酸化物半導体は、ルチル型二酸化チタンまたはアナターゼ型二酸化チタンであることができ、特に、酸化物半導体は、アナターゼ型二酸化チタンであることが、実用性が高いという観点から好ましい。

【0010】代表的な酸化物半導体であるアナターゼ型二酸化チタンの場合、上記光触媒は、可視光照射下で活性を有する触媒アナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸素欠陥を有するものである。また、酸化物半導体は二酸化チタンである場合、前記光触媒は、X線回折(XRD)により得られる回折ピーク中にアナターゼ型

(4)

0.0nm付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す触媒はこれまでに知られていない。例えば、水素プラズマ処理方法または希ガス還元プラズマ処理方法で得られる上記光触媒は、波長360nmの光を照射した時に得られるNO \times 酸化活性(=NO除去活性)を1.00とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO \times 酸化活性(=NO除去活性)は、少なくとも3.0であり、好ましくは5.0以上であり、最も好ましくは6.0以上である。また、波長560nmの光を照射した時に得られるNO \times 酸化活性(=NO除去活性)は、少なくとも5であり、好ましくは10以上であり、最も好ましくは15以上である。

【0014】光触媒の活性が高いと言われている石原重典(株)製のアナターゼ型二酸化チタンにおいては、波長360nmの光を照射した時に得られるNO \times 酸化活性(=NO除去活性)を1.00とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO \times 酸化活性(=NO除去活性)はほぼ0であり、波長560nmの光については全く活性を示さない。尚、上記NO \times 酸化活性(=NO除去活性)の測定には、光源として300Wキセノンランプを用い、日本分光製照射装置により半価幅20nmの単色光を用いた。例えば、波長360nm、460nm及び560nmの光は、いずれも半価幅20nmの単色光である。

【0015】このような、600nm付近までの波長域の可視光線に対して光触媒活性を示す触媒は、例えば、安定な酸素欠陥を有する酸化チタンであって、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が2.003～4であるシグナルが観測され、かつこのg値が2.003～4であるシグナルは真空中、77Kにおいて少なくとも420nm～600nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合よりシグナルの強度が大きくなるものであることが出来る。上記条件下におけるESRにおいて測定される、g値が2.003～4であるシグナルは、酸化チタンの酸素欠陥に帰属されるシグナルであることは、これまで知られている。しかるに、上記シグナルが、420nm～600nm範囲の波長の光を照射下で測定した場合、上記暗黒下で測定された場合より強度が大きくなる場合には、可視光活性の優れた光触媒となることはこれまでに知られていない。

【0016】真空中、77K、暗黒下で測定されたg値が2.003～4であるESRシグナルの強度10と真空中、77Kにおいて少なくとも420nm～600nm範囲の波長の光を照射下で測定したg値が2.003～4であるESRシグナルの強度11との比率(11/10)は、1を超えることが好ましく、より好ましくは、比率(11/10)は1.3以上であり、さらに好ましくは1.5以上である。さらに、上記に加えて、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を

示すT13+に帰属されるシグナルが実質的に観測されない物であることが、可視光活性に優れた光触媒であるという観点からは好ましい。

【0017】但し、用途によっては、真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、g値が1.96を示すT13+に帰属されるシグナルが観測される、T13+を実質的に含有する光触媒を用いることが好ましい場合もある。T13+を実質的に含有する光触媒は、T13+に帰属されるシグナルが実質的に観測されない光触媒に比べて、可視光活性は劣るが、防曇効果が高いという観点からは好ましい。

【0018】酸化物半導体が二酸化チタン以外の酸化物半導体である場合も同様であり、紫外線下における光活性に加えて可視光のみによっても光活性化され、可視光による光活性化の阻害は、酸素欠陥量等により変化する。本発明で使用する光触媒の可視光照射下での活性は、防曇活性である。

【0019】さらに、本発明に使用する光触媒である上記酸化物半導体粒子の粒子径は、本発明のコーティングの厚度等と得られるコーティングの防曇効果を考慮して適宜決定することができる。光触媒粒子は、2次粒子の平均粒子径が、例えば、0.05～10 μ mの範囲であることが適当である。但し、コーティングの厚さ等を考慮して、この範囲に限られることなく適宜決定できる。酸化物半導体がアナターゼ型二酸化チタンの場合、1次粒子径の平均粒子径は、例えば、1～300nmの範囲であることができるが、高い防曇を有するという観点から、1次粒子径の平均粒子径は10nm以下であることが好ましい。また、2次粒子の平均粒子径は、例えば0.1～5 μ mの範囲であることが適当である。

【0020】上記酸化物半導体からなる光触媒は、例えば、酸化物半導体を水素プラズマ処理または希ガス還元プラズマ処理する方法であって、処理系内への大気投入が実質的にない状態で上記処理を行う方法より製造することができる。上記酸化物半導体は、例えば、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン-酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化珪素-酸化チタン複合酸化物であることができる。また、原料として使用するアナターゼ型二酸化チタンは、湿式法、例えば、硫酸法で製造した二酸化チタン及び乾式法で製造した二酸化チタンであることができる。

【0021】水素プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態における酸化物半導体に、水素ガスを導入することで水素プラズマを発生させる。このプラズマに酸化物半導体を所定時間露出させることで行うことができる。また、希ガス還元プラズマ処理は、電磁波、例えば、マイクロ波やラジオ波を照射した減圧状態における酸化物半導体に、希ガス還元プラズマを導入することで希ガス還元プラズマを発生さ

(7)

ことができる。人工光線源は、可視光を含む光を供給できるものであればよく、例えば、蛍光灯、白熱灯、ハロゲンランプからの光線であることができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【実施例1】

アナターゼ型二酸化チタン粉末（60メッシュ以下）10gを200mlの石英型反応管に収容した。この石英型反応管をプラズマ発生装置に接続し、管内を真空ポンプで排気した後、400Wの電波（2.45GHz）を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、テスラコイルによってプラズマを発生させた。そして、H₂ガス（流量を30ml/分）を系内の圧力が約1トルとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末を攪拌しながら30分間処理した。なお、プラズマ処理系は、ガスを導入せず、かつポンプでの排気も断絶した状態で真空度が1トル上昇するの

に40分を要した。

【0038】得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末をX線光電子分光法（XPS）により、チタンの2p電子に帰属されるピーク（458.8eV（Ti2p_{3/2}）及び464.6eV（Ti2p_{1/2}）の面積とチタンと結合している酸素の1s電子に帰属されるピーク（531.7eV（O1s）の面積とを求めた。得られた面積比（O1s/Ti2p）は、1.91であった。尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末の面積比（O1s/Ti2p）は、2.00であった。また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同様に測定した面積比（O1s/Ti2p）も、1.91であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比（O1s/Ti2p）にも変化はなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付し

(8)

Fターム（参考） 4D050 AA01 AA06 AA08 AA10 AB06 BC06 BC09 4G028 CA01 CB08 CD03 CD02 CD04 4G069 AA03 AA08 BA00 BA03A BA04A BA04B BA05A BA20A BA22A BA22B BA48A BB04A BB06A BC12A BC50A BC51A BC52A BE32A BE32B CD10 EA07 EB18Y EB19 EC22X EC27 FA03 FB44 FB58 4J038 DL021 DL031 HA216 HA446 JC32 KA04 NA05

た結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸化チタンに変化は見られなかった。また、上記プラズマ処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測定した。真空中、77K、暗黒下で測定されたESRにおいて、プラズマ処理後の試料には、処理前の試料に観測されなかったg値が1.96を示すピークに帰属される。また、アナターゼ型二酸化チタン（通常のアナターゼ型二酸化チタン）には見られないg値1.962にピークが観測された。また、このピークは、加熱により減少した。

【0039】実施例1（防曇試験）

バインダーとしてアルコキシシラン系バインダー（オキツモ（株）製）を用いた。このバインダーは、メチルトリメトキシシラン100重量部とコロイド状シリカの水分散液（固形分30%）100重量部との混合物を加水分解して調製されたものである。このバインダー100gと参考例1のサンブル50gと混合し、得られた混合物にイソプロピルアルコール50gを加えて塗料とした。この塗料を、塗装用コンクリート平板（JIS A 5304、15×15×6cm）に刷毛を用いて塗布し、180℃で20分間乾燥させたものを試料とした。上記作製した防曇用試料は、海水循環水槽中に露置する。海水シャワー中に露置する、及び屋外（海岸付近）に露置する。3種類の方法でそれぞれ年間放置した。放置前及び放置後の試料は、外観検査（汚れの量）で比較した。結果を表4に示す。試料の比較のため、プラズマ処理を行わない原料（未処理のアナターゼ型二酸化チタン（石原産業（株）製ST-01））を用い塗料としコンクリート平板に刷毛を用いて塗布し作製した試料を同様の試験を行い結果を比較例1として表1に示した。

【0040】

【表1】

	放置前	放置後
実施例1	塗装直後と同様	ほとんど変化なし
比較例1	塗装直後と同様	藻の生成が著しく緑色を呈している

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、可視光活性を有する光触媒を有する防曇用コーティングを提供することができる。

る。このコーティングを用いることで、種々の物品に防曇光効果を付与することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F1	ターム（参考）
C04B 41/64		C04B 41/64	
41/84		41/84	A
C09D 5/16		C09D 5/16	